

ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ КАЧЕСТВА ПРИРОДНОЙ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Скурлатов Ю. И.

Одним из факторов отрицательного воздействия человека на окружающую среду явилась разбалансировка окислительно-восстановительных процессов в водоемах с участием кислорода и пероксида водорода, играющих определяющую роль в формировании качества природной водной среды.

В последние годы появилось множество работ по определению содержания пероксида водорода в различных водных объектах — в морях и океанах [2, 3], реках и озерах [4—7], в дожде и снеге [8, 9] и даже в ископаемых льдах Гренландии и Антарктиды [10]. Вывод единодушен: пероксид водорода — неотъемлемый компонент природной водной среды. Можно даже утверждать, что до вмешательства человека эволюция аэробной жизни на Земле происходила не только на фоне присутствия кислорода и воды, но и пероксида водорода.

Имеется четыре главных источника происхождения пероксида водорода в водной среде: 1) поступление из атмосферы, 2) образование в результате каталитических процессов окисления, протекающих с участием кислорода, 3) образование в результате фотохимических реакций под действием солнечного света и 4) образование в результате биологической эмиссии.

При загрязнении атмосферы приток пероксида водорода «с неба» на поверхность суши резко сокращается. Вместо H_2O_2 выпадают кислотные дожди. Если в чистых районах в снегу и дожде содержится 10^{-5} — 10^{-4} М пероксида водорода, то, согласно нашим данным, в районах, подверженных атмосферным загрязнениям, он может полностью отсутствовать. В свою очередь это приводит к ухудшению состояния почвенных экосистем.

Нами было показано, что присутствие пероксида водорода в почвенной влаге (в поливной воде) значительно стимулирует прорастание семян и рост растений, сокращает вегетационный период, повышает урожайность сельскохозяйственных культур. Разработанный нами экологически чистый метод стимулирования роста растений в настоящее время внедряется в теплицах и на полях в Молдовы. По результатам испытаний на культурах сои и помидор экономический эффект составил 500—700 рублей с гектара.

В образовании внутриводоемного пероксида водорода большое значение имеют каталитические и фотохимические процессы с участием кислорода.

В каталитических процессах пероксид водорода накапливается при окислении восстановительных субстратов, более реакционноспособных в отношении кислорода, чем в отношении пероксида водорода. Как правило, отмечается повышенное содержание пероксида водорода в зоне выброса неочищенных городских сточных вод.

Определяющий же вклад в процессы образования H_2O_2 в поверхностных водах вносит солнечный свет, причем в летнее время наиболее существенные фотохимические процессы образования H_2O_2 с участием микроводорослей [11]. В литературе описаны [12] примеры образования H_2O_2 в качестве побочного продукта фотосинтеза. На примере различных микроводорослей нами был обнаружен и охарактеризован иной эффективный канал воздействия на водоросли УФ-составляющей солнечного излучения.

На рис. 1 показано, как меняется содержание пероксида водорода в природной водной среде в течение суток. Усовершенствованный нами

[12] метод определения пероксида водорода позволяет производить измерения с точностью $10^{-7} M$.

Тот факт, что содержание H_2O_2 в природной воде зависит от солнечной активности, свидетельствует о квазистационарном содержании H_2O_2 в водной среде, т. е. наряду с процессом образования реализуются процессы разложения пероксида водорода.

Оказалось, что оба эти процесса — образование и разложение H_2O_2 — сопровождаются эффективной генерацией в природной воде реакционноспособных частиц, участвующих в самоочищении водной среды — радикалов O_2 ,

Рис. 1. Суточный ход содержания пероксида водорода в природной воде

OH , комплексов металлов в аномально высоких состояниях окисления. Проведенные нами исследования на альгоценозах и культурах водорослей показали, что водоросли, участвующие в образовании и разрушении пероксида водорода, приводят к радикальному и пероксидазному окислению загрязняющих веществ. В летнее время года в природной водной среде реализуется эффективный канал биогенного инициирования процессов самоочищения (рис. 2).

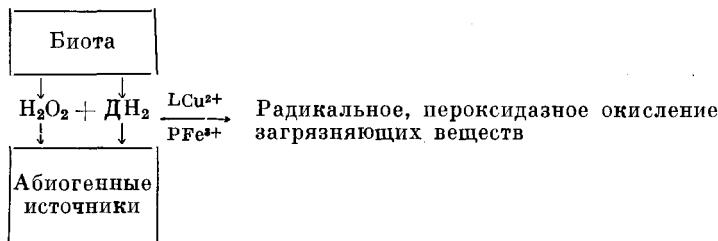


Рис. 2. Химико-биологическая модель самоочищения природной водной среды

Эффективность радикально-пероксидазного окисления загрязняющих веществ определяется скоростью фотохимического образования H_2O_2 . По нашей оценке, от 10 до 50 % H_2O_2 распадается в природной воде с образованием свободных OH -радикалов и других реакционноспособных частиц.

Кинетической особенностью распада H_2O_2 на микроводорослях является протекание процесса по нулевому и первому порядку по концентрации H_2O_2 , причем в обоих случаях скорость реакции пропорциональна биомассе водорослей [14].

К реакциям первого порядка относятся реакции каталазного разложения H_2O_2 , тогда как к реакциям нулевого порядка — реакции пероксидазного окисления веществ восстановительной природы, образующихся в дегидрогеназных реакциях. Скорость реакций нулевого порядка опреде-

ляется скоростью образования этих веществ-восстановителей. В квазистационарных условиях скорости образования и разложения H_2O_2 равны:

$$W_f = k_{f,1} + k_{f,2} [\text{B}],$$

$$W_d = (k_{d,1} + k_{d,2} [\text{H}_2\text{O}_2]) [\text{B}],$$

так что квазистационарная концентрация пероксида водорода в природной водной среде определяется соотношением

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{k_{f,1} + (k_{f,2} - k_{d,1}) [\text{B}]}{k_{d,2} [\text{B}]} \approx \frac{k_{f,2} - k_{d,1}}{k_{d,2}},$$

где $k_{f,1}$, $k_{f,2}$ — эффективные константы скорости образования пероксида водорода, $k_{d,1}$, $k_{d,2}$ — константы скорости его разрушения.

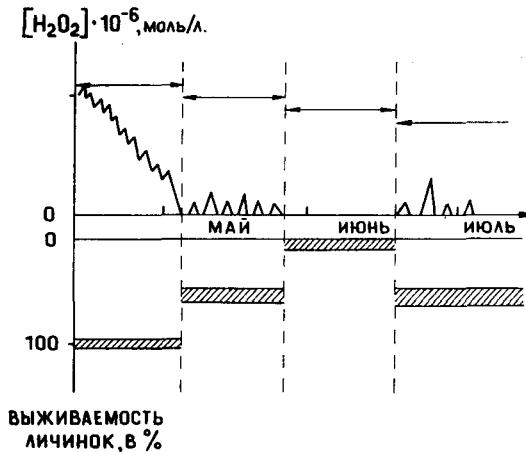


Рис. 3. Сезонная динамика редокс-состояния и токсичности водной среды в водоемах, подвергнутых цветению сине-зеленых водорослей

Принципиальным следствием упрощенной картины является вывод о возможности реализации в водной среде двух ситуаций, в зависимости от того, преобладает ли поток H_2O_2 или вещества восстановительной природы.

Окислительно-восстановительное состояние имеет суточный и сезонный ход в соответствии с изменением солнечной активности и температуры воды. Оказалось, что переход среды от состояния, когда в воде присутствует пероксид водорода, к состоянию, когда в воде присутствуют вещества восстановительной природы, с ним эффективно взаимодействующие, имеет принципиальное значение для водных экосистем. При формировании в воде квазивосстановительных условий вода становится токсичной в отношении организмов с интенсивным водообменом с внешней средой.

В качестве биотеста на изменение окислительно-восстановительного состояния водной среды невольно послужили личинки рыб на ранних стадиях развития при искусственном разведении осетровых и растительноядных рыб (рис. 3).

В условиях, когда в воде сформировалась токсичная восстановительная ситуация, добавки в нее H_2O_2 приводят к нормализации развития личинок. Нами был разработан и внедрен на ВОРЗе способ выращивания личинок осетровых рыб, основанный на введении в воду, где сформировались токсичные восстановительные условия, дополнительных количеств пероксида водорода.

Сопоставляя результаты измерения содержания в волжской воде H_2O_2 с данными по гибели личинок на ВОРЗе, можно заключить, что сезонные изменения окислительно-восстановительного состояния в Волге начались с 1976 г. До того завод выпускал более 12 млн. молоди осетровых в год, после — менее 8 млн. Добавление пероксида водорода позволило дополнительно вырастить более 5 млн. физиологически полноценной молоди севрюги (экономический эффект составил более 1 млн. руб.).

Очевидно, изменение окислительно-восстановительного состояния водной среды служит решающим фактором сокращения воспроизводства рыбных ресурсов для рыб, нерестящихся в летнее время года.

Два года назад возникла новая проблема с осетровыми: было обнаружено расслоение мышечной ткани у половозрелых рыб, резорбция икры.

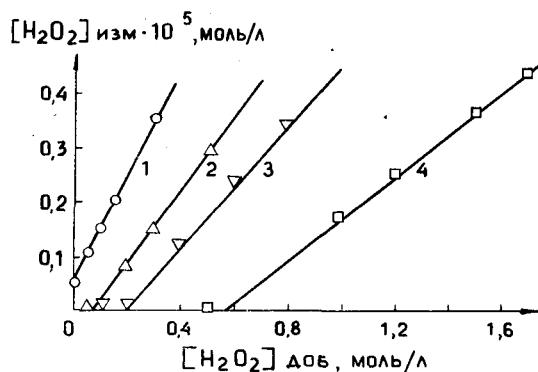


Рис. 4. Взаимодействие веществ-восстановителей, выделяемых сине-зелеными водорослями, с пероксидом водорода (темновые условия)

По-видимому, это также связано с ломкой редокс-состояния в Волге, произошедшей в 1976 г., так как промысловый возврат рыб (их вылов) начинается как раз через 10—12 лет. Фактически, сейчас пожинаются плоды тех нарушений в физиологическом развитии личинок рыб, которые произошли на личиночный стадии.

В качестве продуцентов веществ восстановительной природы, приводящих к изменению окислительно-восстановительного состояния природной среды, служат сине-зеленые водоросли [15]. В условиях конкурентной межвидовой борьбы они выделяют во внешнюю среду вещества, эффективно взаимодействующие с пероксидом водорода (рис. 4).

Скорость продукции веществ-восстановителей определяется экологическим фактором, температурой и освещенностью.

Формирование в воде восстановительных условий хотя и не сопровождается какими-либо существенными изменениями гидрохимических показателей, в то же время приводит к возникновению сразу нескольких отрицательных последствий:

1. Происходит исчезновение H_2O_2 , необходимого для нормального протекания физиологических процессов в организмах с интенсивным водообменом (тех же личинок рыб на ранних стадиях развития).

2. Наблюдается переход меди в биологически недоступную нереакционноспособную восстановительную форму, по-видимому, в форме комплексов с сульфидрильными соединениями. Следствием этого может явиться синтез на ранних стадиях развития водных организмов дыхательных апопферментов, не содержащих меди в активном центре. Такие случаи описаны в литературе на примере растительных клеток [16]. (Интересно, что по

окончании биосинтеза появление в среде меди не приводит к активации аль-фермента.)

3. Возможно токсическое действие непосредственно восстановителей, участвующих в формировании восстановительного состояния водной среды. Не исключено, что вещества, выделяемые сине-зелеными водорослями во внешнюю среду, являются одной из разновидностей так называемых альготоксинов [17]. Изучением альготоксинов, появляющихся в водоемах, подверженных «цветению» сине-зелеными водорослями, заняты исследователи во многих странах мира. Известны случаи массовой гибели птиц, животных и отравления людей, потреблявших воду из «цветущих» водоемов.

4. Происходит резкое снижение самоочищающей способности водной среды. В этих условиях в воде могут накапливаться токсические соединения природного и антропогенного происхождения.

5. Наблюдается развитие болезнестворной и патогенной микрофлоры, чему благоприятствует восстановительная среда. Известны случаи массовых заболеваний людей гепатитом, холерой, амебоидным менингитом и т. д. Выдвигается предположение, что массовая гибель балтийских тюленей от чумки связана с цветением Балтийского моря сине-зелеными водорослями. Заметим, что пероксид водорода даже в небольших количествах подавляет фотосинтез сине-зеленых и препятствует их массовому развитию. Поэтому управление процессами, определяющими содержание пероксида водорода в природной среде — насущная задача.

Одним из факторов, способствующих разбалансировке внутриводоемных окислительно-восстановительных процессов, наряду с зарегулированием стока рек, загрязнением вод минеральными соединениями азота и фосфора, является, по нашему мнению, неучет возможного окислительно-восстановительного воздействия очищенных биологическими методами городских сточных вод.

Проведенные нами исследования на городских очистных сооружениях Белгорода показали, что в сточных водах до подачи их в аэротенк в условиях дефицита по кислороду, появляются токсичные в отношении аэробных организмов вещества восстановительной природы, титруемые пероксидом водорода. Более того, эти токсичные вещества частично проходят через сооружения биохимической очистки. В то же время в аэротенке задерживаются легкоокисляемые соединения, которые при попадании в водоем привели бы к образованию пероксида водорода и детоксикации восстановительных токсинов. Значит, сооружения биологической очистки городских сточных вод могут служить своего рода фильтром, задерживающим поступление пероксида водорода в воду, и тем самым могут оказывать заметное влияние на внутриводоемные окислительно-восстановительные процессы.

Такое предположение не лишено основания. Вспомним, что гибель личинок осетровых на Волге началась в 1976 г. В этом же году былипущены в ход сооружения биохимической очистки сточных вод крупных городов, расположенных в бассейне Волги.

Одним из новых последствий разбалансировки внутриводоемных окислительно-восстановительных и связанных с ними радикальных процессов в природных водах послужило возникновение в ряде водоемов сверхокислительного состояния водной среды. Наиболее ярко это проявилось в Припяти и Днепре после чернобыльской аварии. Сверхокислительное состояние возникает, по-видимому, при чрезмерной интенсификации радикальных процессов окисления. Носители сверхокисленных эквивалентов сорбированы на взвешенных частицах. Природа их окончательно не установлена, но данные ЭПР свидетельствуют, что это могут быть микроколлоидные частицы Mn в смешанном состоянии окисления (+3, +4).

При формировании в воде сверхокисленного состояния среды происходит гибель взрослых рыб-производителей (растительноядных и хищниковых) на рыбоводных заводах и в природных водоемах. Добавки в рыбоводные пруды, в которых сформировалось сверхокисленное состояние, восстановителей, например аскорбиновой кислоты, приводят к нормализации ситуации.

Итак, окислительно-восстановительные и сопряженные с ними радикальные процессы играют исключительно важную роль в формировании качественного состояния природной водной среды, в решении природоохранных задач. Последнее связано с интенсификацией очистки сточных вод, регулированием качества воды в рыбоводных хозяйствах, улучшением качества воды в поливном земледелии, совершенствованием системы гидромониторинга, предотвращением цветения водоемов питьевого назначения и т. д. Возрастающая экологическая напряженность во многих регионах нашей страны диктует необходимость дальнейшего расширения исследований в области гидроэкологических процессов. Это сугубо требует найти реальный ключ к управлению качеством природных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скурилатов Ю. И., Эрнестова Л. С., Штамм Е. В. и др. // Докл. АН СССР, 1984. Т. 276. С. 1014.
2. Zika R. G., Saltzman E. S., Cooper W. J. // Mar. Chem. 1985. V. 17. P. 265.
3. Zika R. G., Moffett J. W., Petashe R. G. et al. // Geochim. et Cosmochim. acta. 1985. V. 49. P. 1173.
4. Синельников В. Е. // Гидробиол. журн. 1971. Т. 7. С. 115.
5. Синельников В. Е., Демина В. И. // Гидрохим. матер. 1974. Т. 60. С. 30.
6. Draper W. M., Crosby D. G. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1983. V. 12. P. 121.
7. Klockow D., Jakob P. // Chemistry of multiphases atmospheric systems. / Ed W. Jaeschke, B.: Springer-Verlag. 1986. P. 117.
8. Kok G. L. // Atmospheric Environment. 1980. V. 14. P. 653.
9. Cooper W. J., Saltzman E. S., Zika R. G. // Geochem. Res. 1987. V. 92. P. 2970.
10. Neftel A., Oeschger H., Jacob P., Klockow D. // Nature. 1984. P. 000.
11. Zepp R. G., Skurlatov Yu. I., Pierce J. T. // Photochemistry of Environmental Aquatic Systems. ACS Symp. Ser. 327. // Eds R. G. Zika and W. J. Cooper. Washington, D. C.: Amer. Chem. Soc. 1987. P. 215.
12. Patterson R. G., Meyers J. // Plant Physiol. 1973. V. 51. P. 104.
13. Zepp R. G., Skurlatov Yu. I., Ritmiller L. F. // Environment. Technol. Lett. 1988. V. 9. P. 287.
14. Штамм Е. В., Батовская Л. О. // Экологическая химия водной среды: Матер. II Всесоюз. шк. (Ереван, 1988). М.: ИХФ АН СССР, 1988. С. 278.
15. Штамм Е. В. // Экологическая химия водной среды: Матер. I Всесоюз. шк. (Кишинев, 1985). М.: Центр Международных проектов ГКНТ, 1988. С. 278.
16. Sandmann G. // Physiol. Plant. 1985. V. 65. P. 481.
17. Carmichael W. W., Jones C. L. A., Mahmood N. A., Theiss W. C. // GRC critical reviews in environmental control. GRC Press. Inc., 1985. V. 15. P. 275.

Институт химической физики АН СССР, Москва